

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-222920
(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.CI. B01J 2/00
B01J 13/04

(21)Application number : 06-040595 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1994 (72)Inventor : AOTANI SEIJI
HANAOKA HIDEYUKI
WATANABE MASAJI
YAMADA KINJI

(54) COATING OF BASE MATERIAL PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To coat base material particles in an industrially available manner by forming a cured film synthetically excellent in humidity, water, solvent, chemical, oxygen and heat resistances and also excellent in the adhesiveness to base material particles.

CONSTITUTION: The surfaces of base material particles are coated with a cured film of a multicomponent type curable material by curing the multicomponent type curable material in the presence of base material particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-222920

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl. ⁶ B 01 J 2/00 13/04	識別記号 B	序内整理番号 9342-4G	F I B 01 J 13/ 02	技術表示箇所 A
--	-----------	-------------------	----------------------	-------------

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-40595	(71)出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日 平成6年(1994)2月16日	(72)発明者 青谷 征二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(72)発明者 花岡 秀行 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(72)発明者 渡辺 政次 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(74)代理人 弁理士 福沢 傑明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基材粒子の被覆方法

(57)【要約】

【目的】 耐湿性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、耐酸素性、耐熱性等が総合的に優れ、かつ基材粒子との接着性にも優れた硬化被膜を形成することができ、しかも工業的に有利な基材粒子の被覆方法を提供する。

【構成】 基材粒子の存在下、多成分型硬化性材料を硬化させることにより、前記基材粒子表面を前記多成分型硬化性材料の硬化被膜で被覆することを特徴とする基材粒子の被覆方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材粒子の存在下、多成分型硬化性材料を硬化させることにより、前記基材粒子を、前記多成分型硬化性材料の硬化被膜で被覆することを特徴とする基材粒子の被覆方法。

【請求項2】 多成分型硬化性材料が、(A)一般式(R^1) $.SiX_n$ 。(但し、 R^1 はアルキル基またはフルオロアルキル基を示し、 X はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 n は1または2の整数である。)で表されるシリコーン化合物を加水分解および/または初期縮合して得られる硬化性前駆成分と、(B)一般式(R^2) $.Sn(OCOR^3)_m$ 。(但し、 R^2 および R^3 は相互に独立にアルキル基を示し、 m は1~3の整数である。)で表される錫化合物からなる成分とを含有することを特徴とする請求項1記載の基材粒子の被覆方法。

【請求項3】 多成分型硬化性材料が、(C)フッ素含有オレフィン化合物と官能基含有アルキルビニルエーテルとの共重合体からなる硬化性樹脂成分と、(D)成分(C)中の前記官能基と反応しうる硬化剤成分とを含有することを特徴とする請求項1記載の基材粒子の被覆方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基材粒子の被覆方法に関わり、さらに詳しくは、耐湿性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性等が総合的に優れた粒子を製造することができる基材粒子の被覆方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、微小な固体粒子が、電界発光体(即ちエレクトロルミネッセンス。以下、「EL」と表記する。)、診断薬用担体、付着細胞の培養用担体、導電材料、磁性材料、触媒用担体等、幅広い分野で利用されているが、このような固体粒子では、充分な耐湿性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性等をバランスよく具備していることが必要であり、そのため、粒子用材料の選択・改質、基材粒子の処理等、さまざまな改良技術が提案されている。例えば、ELに用いられる硫化亜鉛、チタン酸バリウム等の蛍光体粒子は、吸湿し易く、吸湿すると黒化して、輝度が劣化するため、その表面を耐湿・耐水性化することが重要であり、また蛍光体粒子が絶縁層中の不純物(例えば鉄、ニッケル、クロム等)や透明電極に接触しても、やはり黒化して輝度が低下するという問題がある。そのため、EL用蛍光体粒子の表面に耐湿・耐水性保護被膜を形成することが行われているが、このような保護被膜には、用途上、耐酸素性や耐熱性も必要で、また加工工程上、耐溶剤性も必要である。さらに、磁性粒子は、しばしば診断薬用担体、付着細胞の培養用担体等として用いられているが、磁性物質が溶出すると所期の作用・機能が達成できないため、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性等が必要となる。從

来、基材粒子を被覆する方法としては、いわゆるマイクロカプセル化法が知られており、その方法には、コアセルベーション法、スプレー乾燥法、流動層コーティング法、重合被覆法等、種々のものが提案されているが、これらは何れも、主に溶剤可溶性ポリマーあるいは熱可塑性ポリマーを対象としており、したがって、耐湿性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性等が総合的に優れた粒子を得ることが困難であるばかりか、被膜の耐久性、基材粒子との接着性等も不十分で、長期的に所要の特性を持続することが困難である。一方、特にEL用蛍光体粒子の耐湿性、耐水性、耐溶剤性等を改良するための被覆方法として、水ガラス、ポリジメチルシリコン、窒化ほう素、フロロカーボン等で被覆する方法(例えば特開平2-113085号公報参照)、顔料が分散された金属アルコキシド(例えばアルコキシラン)コーティング剤で被覆する方法(例えば特開昭63-276892号参照)、金属酸化物で被覆する方法(例えば特開平1-239795号公報、特開平1-315989号公報参照)、疎水性シリカ粒子で被覆する方法(例えば特開昭63-23987号公報参照)等が提案されている。しかしながら、これらの方法も、特に耐湿性および耐水性を含めた総合特性の面で満足できず、さらには基材粒子と被膜との接着性の点でも問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐湿性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性、耐久性等が総合的に優れ、かつ基材粒子との接着性にも優れた硬化被膜を形成することができる、工業的に有利な基材粒子の被覆方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材粒子の存在下、多成分型硬化性材料を硬化させることにより、前記基材粒子を、前記多成分型硬化性材料の硬化被膜で被覆することを特徴とする基材粒子の被覆方法、を要旨とする。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

基材粒子

本発明において使用される基材粒子の材料は、該粒子の用途に応じて適宜選択されるものであり、特に限定されるものではないが、その例としては、ガラス、シリカ、アルミニウム、チタン、鉄、ニッケル、銅、銀、金、ステンレススチール、酸化鉄、フェライト、カーボンブラック、無機顔料等の無機材料や、エチレン、プロピレン等のオレフィン(共)重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物(共)重合体、酢酸ビニル等のビニルエステル(共)重合体、アクリロニトリル等

のシアン化ビニル化合物(共)重合体、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体、塩化ビニル、テトラフルオロエチレン等のハロゲン化ビニル化合物(共)重合体、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチル、アルキド樹脂、不飽和ポリエチル、ポリアリレート、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリアミド(例えばナイロン-6、ナイロン-12等)、ポリイミド、ポリシロキサン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアミン樹脂、セルロース、澱粉、アイオノマー、有機顔料等の有機材料等を挙げることができるが、特に、耐湿性、耐水性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性等が必要とされる無機粒子、例えば硫化亜鉛、チタン酸バリウム等のEL用蛍光体粒子、有機ポリマーからなるコアの表面にニッケル、銅、銀、酸化錫等の導電層を固定した導電性粒子、有機ポリマーからなるコアの表面にマグネタイト、フェライト等の磁性層を固定した磁性粒子等が好ましい。これらの基材粒子には、例えばEL用の硫化亜鉛粒子に銅イオン、臭素イオン等をドーピングするよう¹⁰に、予め予備処理しておくこともできる。基材粒子は、異なる材料からなる2種以上の粒子の混合物でも、あるいは2種以上の材料を混練・混合後、造粒し、分級したものでもよい。また、基材粒子の性状は、有機ポリマーからなる粒子およびコアが有機ポリマーからなる粒子以外は、一般に結晶質であるが、場合により無定形でもよい。さらに、基材粒子は、中空体あるいは多孔体であってもよい。基材粒子の平均粒径は、得られる被覆粒子の用途、所望の特性等に応じて適宜選定されるものであるが、例えばEL用蛍光体粒子の場合、銅イオンをドープした硫化亜鉛粒子では、通常、10~50μm、好ましくは20~40μmであり、チタン酸バリウム粒子では、通常、10nm~0.1μmであり、ニッケル導電層を有する導電性粒子の場合、通常、5nm~20μm、好ましくは0.1~10μmであり、診断薬用の磁性担体の場合、通常、0.1μm~10mm、好ましくは0.5μm~6mmであり、また付着細胞培養用の磁性担体の場合、通常、50~300μm、好ましくは100~250μmである。基材粒子の粒径は均一であるほど好ましいが、その粒度分布の標準偏差は、通常、平均粒径の±40%以下であり、好ましくは±20%以下、特に好ましくは±10%以下である。また、基材粒子の形状は球形であることが好ましいが、橢円、六方晶形等の非球形形状をとることもできる。なお、基材粒子の形状が非球形である場合、該粒子の平均粒径は、球相当径によるものとする。前記基材粒子の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒、解碎・粉碎造粒、圧縮造粒、押出造粒、溶融造粒、混合造粒、噴霧冷却造粒、噴霧乾燥造粒、沈澱・析出造粒、凍結乾燥造粒、懸濁凝集造粒、滴下冷却造粒等の物理的造粒法、乳化重合、懸濁重合、沈

澱重合等の化学的造粒法等を、基材粒子の材料に応じて適宜選択して造粒し、分級する。また、基材粒子が市販品として入手できる場合は、それを使用することもできる。

【0006】多成分型硬化性材料

本発明における多成分型硬化性材料とは、少なくとも2つの異なる成分からなり、各成分は、それ自身では液状、ペースト状、粉末状等の流动性を有する未硬化状態にあるが、相互に接触することによって、各成分間で反応するかあるいは一方の成分の触媒作用により反応し、硬化する材料を意味する。したがって、該多成分型硬化性材料を構成する各成分は、基材粒子の被覆前には別々に保存あるいは処理され、被覆時に相互に接触される。このような多成分型硬化性材料としては、例えば(イ)シリコーン樹脂系、フッ素樹脂系、ポリウレタン樹脂系、エポキシ樹脂系、アルキド樹脂系、不飽和ポリエチル樹脂、シリコーンアクリル樹脂系等の硬化性樹脂成分(但し、硬化性前駆成分を含む。)と硬化触媒あるいは硬化剤成分(以下、これらをまとめて「硬化触媒等」という。)とを含有する樹脂系材料や、(ロ)ゾルゲル反応による2成分型シリケート系材料等を挙げることができる。前記(イ)の樹脂系材料では、硬化促進剤および/または硬化遮延剤を硬化触媒等と併用することもできる。この場合、硬化促進剤および/または硬化遮延剤は予め硬化触媒等と混合しても混合しなくてもよく、硬化触媒等と混合されない硬化促進剤および/または硬化遮延剤は、予め硬化性樹脂と混合しておいてよい。これらの多成分型硬化性材料は、硬化反応の進行とともに、硬く、緻密な硬化被膜を形成することができる。

【0007】本発明において、特に好ましい多成分型硬化性材料は、(A)一般式(R^1)_nSiX_{4-n}(但し、R¹はアルキル基またはフルオロアルキル基を示し、Xはハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、nは1または2の整数である。)で表されるシリコーン化合物を加水分解および/または初期縮合して得られる硬化性前駆成分(以下、「成分(A)」といふ。)と、(B)一般式(R^2)_mSn(OCOR³)_{4-m}(但し、R²およびR³は相互に独立にアルキル基を示し、mは1~3の整数である。)で表される錫化合物からなる成分(以下、「成分(B)」といふ。)とを含有するシリコーン樹脂系材料である。該シリコーン樹脂系材料のうち、成分(A)として初期縮合物を含有するものが好ましい。このようなシリコーン樹脂系材料からなる多成分型硬化性材料を用いることにより、硬く、緻密でガラス状の特に優れた硬化被膜を形成することができる。

【0008】成分(A)の生成に使用される前記シリコーン化合物において、R¹のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、iso-ブロビル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチ

ル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~8のアルキル基等を挙げることができる。R¹のフルオロアルキル基としては、例えばジフルオロメチル基、バーフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、バーフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロビル基、2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロビル基、1, 1, 2, 2-ヘキサフルオロプロビル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、バーフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5-ノナフルオロベンチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロベンチル基、バーフルオロベンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6-ウンデカフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル基、バーフルオロヘキシル基等の炭素数1~6のフルオロアルキル基等を挙げができる。また、Xのハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素等を挙げることができ、特に塩素が好ましい。Xのアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i so-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、i so-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基等を挙げができる。ここで、R¹あるいはR²はそれぞれ、複数存在する場合、相互に同一でも異なってもよく、また複数存在するXは、相互に同一でも異なってもよい。

【0009】さらに、成分(B)の錫化合物において、R¹およびR²のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、i so-ブロビル基、n-ブチル基、i so-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基等を挙げができる。ここで、R¹あるいはR²はそれぞれ、複数存在する場合、相互に同一でも異なってもよい。

【0010】前記シリコーン化合物の具体例としては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、n-ブロビルトリクロロシラン、i so-ブロビルトリクロロシラン等のアルキルトリハロシラン類；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、i so-ブロビルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブロビルトリエトキシシラン、i so-ブロビルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類；バーフルオロメチルトリクロロシラン、

2, 2, 2-トリフルオロエチルトリクロロシラン、バーフルオロエチルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロビルトリクロロシラン、2, 2, 3, 3, 3-ベンタフルオロプロビルトリクロロシラン等のフルオロアルキルトリハロシラン類；バーフルオロメチルトリメトキシシラン、2, 2, 2-トリフルオロエチルトリメトキシシラン、バーフルオロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、2, 2, 3, 3, 3-ベンタフルオロプロビルトリメトキシシラン、バーフルオロエチルトリエトキシシラン、バーフルオロエチルトリエトキシシラン、3, 3-トリフルオロプロビルトリエトキシシラン、2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロビルトリエトキシシラン等のフルオロアルキルトリアルコキシシラン類；ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジ-n-ブロビルトリクロロシラン、ジ-i so-ブロビルジクロロシラン等のジアルキルジハロシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ-n-ブロビルジメトキシシラン、ジ-i so-ブロビルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-ブロビルジエトキシシラン、ジ-i so-ブロビルジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン類；ジ(バーフルオロメチル)ジクロロシラン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ジクロロシラン、ジ(バーフルオロエチル)ジクロロシラン、ジ(3, 3, 3-トリフルオロプロビル)ジクロロシラン、ジ(2, 2, 3, 3, 3-ベンタフルオロプロビル)ジクロロシラン等のジ(フルオロアルキル)ジハロシラン類；ジ(バーフルオロメチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ジメトキシシラン、ジ(バーフルオロエチル)ジメトキシシラン、ジ(3, 3, 3-トリフルオロプロビル)ジメトキシシラン、ジ(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロビル)ジメトキシシラン、ジ(バーフルオロメチル)ジエトキシシラン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ジエトキシシラン、ジ(バーフルオロエチル)ジエトキシシラン、ジ(3, 3, 3-トリフルオロプロビル)ジエトキシシラン、ジ(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロビル)ジエトキシシラン等のジ(フルオロアルキル)ジハロシラン類；ジ(バーフルオロメチル)ジメトキシシラン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ジメトキシシラン、ジ(バーフルオロエチル)ジメトキシシラン、ジ(3, 3, 3-トリフルオロプロビル)ジメトキシシラン、ジ(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロビル)ジメトキシシラン、ジ(バーフルオロメチル)ジエトキシシラン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ジエトキシシラン、ジ(バーフルオロエチル)ジエトキシシラン、ジ(3, 3, 3-トリフルオロプロビル)ジエトキシシラン、ジ(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロビル)ジエトキシシラン等のジ(フルオロアルキル)ジアルコキシシラン類等を挙げができる。これらのシリコーン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0011】本発明において、好ましいシリコーン化合物は、アルキル基およびフルオロアルキル基の炭素数が1~6であるアルキルトリクロロシラン類、フルオロアルキルトリクロロシラン類、アルキルトリメトキシシラン類、フルオロアルキルトリメトキシシラン類、ジアルキルジクロロシラン類、ジ(フルオロアルキル)ジクロロシラン類、ジアルキルジメトキシシラン類およびジ

(フルオロアルキル)ジメトキシシラン類であり、特にアルキルトリクロロシラン類、フルオロアルキルトリクロロシラン類、ジアルキルジクロロシラン類およびジ(フルオロアルキル)ジクロロシラン類が好ましい。

【0012】成分(A)は、前記シリコーン化合物を、通常、適当な溶剤に溶解しておき、これに水あるいはアルコール水溶液を添加し、攪拌下で、加水分解および/または初期縮合させ、場合によりシラン成分を溶剤から分離することにより調製することができる。この場合の溶剤としては、例えば成分(A)および成分(B)に対して使用される後述する溶剤と同様のものを挙げることができる。成分(A)を調製する際の水の使用量は、シリコーン化合物1モルに対して、該シリコーン化合物がモノオルガノシラン($n=1$)である場合、通常、1~3モル、好ましくは1.2~3.0モルであり、また該シリコーン化合物がジオルガノシラン($n=2$)である場合、通常、1~2モル、好ましくは0.9~1.5モルであり、また、シリコーン化合物の加水分解および/または初期縮合反応の温度は、通常、常温~100°C、好ましくは30~70°Cであり、処理時間は、通常、30分~8時間、好ましくは2~6時間である。

【0013】また、成分(B)の具体例としては、 $C_3H_7Sn(OCOC_2H_5)_3$ 、 $C_3H_7Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $C_3H_7Sn(OCOC_2H_5)_3$ 、 $C_4H_9Sn(OCOC_2H_5)_3$ 、 $C_4H_9Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $C_4H_9Sn(OCOC_2H_5)_3$ 、 $C_6H_{13}Sn(OCOC_2H_5)_3$ 、 $C_6H_{13}Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $C_6H_{13}Sn(OCOC_2H_5)_3$ 、 $(C_3H_7)_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(C_3H_7)_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(C_6H_{13})_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(n-C_6H_{13})_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(C_6H_{13})_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(n-C_6H_{13})_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 、 $(C_6H_{13})_2Sn(OCOC_2H_5)_2$ 等を挙げることができる。これらの成分(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、好ましい成分(B)は、一般式(R^1)₂Sn(OCOR²)₂ (但し、R¹は炭素数1~6のアルキル基を示し、R²は炭素数7~12のアルキル基を示す。)で表される化合物であり、特にR¹が炭素数4~6のアルキル基で、R²が炭素数10~12のアルキル基である化合物が好ましい。

【0014】本発明において、シリコーン樹脂系材料の成分(A)および成分(B)は、それぞれ独立して選択しうるものである。したがって、本発明における両成分の好ましい組合せは前述の事項から明らかであるが、ここで好ましい組合せをより具体的に示すと、(1)アルキル基およびフルオロアルキル基の炭素数が1~6であるアルキルトリクロロシラン類、フルオロアルキルトリ

クロロシラン類、アルキルトリメトキシシラン類、フルオロアルキルトリメトキシシラン類、ジアルキルジクロロシラン類、ジ(フルオロアルキル)ジクロロシラン類、ジアルキルジメトキシシラン類およびジ(フルオロアルキル)ジメトキシシラン類の群から選ばれる少なくとも1種を加水分解および/または初期縮合して得られる成分と、一般式(R^1)₂Sn(OCOR²)₂ (但し、R¹は炭素数1~6のアルキル基を示し、R²は炭素数7~12のアルキル基を示す。)で表される少なくとも1種の錫化合物とからなる組合せであり、さらに好ましい組合せは、

(2)アルキル基およびフルオロアルキル基の炭素数が1~6であるアルキルトリクロロシラン類、フルオロアルキルトリクロロシラン類、アルキルトリメトキシシラン類、フルオロアルキルトリメトキシシラン類、ジアルキルジクロロシラン類、ジ(フルオロアルキル)ジクロロシラン類、ジアルキルジメトキシシラン類およびジ(フルオロアルキル)ジメトキシシラン類の群から選ばれる少なくとも1種を加水分解および/または初期縮合して得られる成分と、一般式(R^1)₂Sn(OCOR²)₂ (但し、R¹は炭素数4~6のアルキル基を示し、R²は炭素数10~12のアルキル基を示す。)で表される少なくとも1種の錫化合物とからなる組合せ、あるいは(3)アルキル基およびフルオロアルキル基の炭素数が1~6であるアルキルトリクロロシラン類、フルオロアルキルトリクロロシラン類、ジアルキルジクロロシラン類およびジ(フルオロアルキル)ジクロロシラン類の群から選ばれる少なくとも1種を加水分解および/または初期縮合して得られる成分と、一般式(R^1)₂Sn(OCOR²)₂ (但し、R¹は炭素数1~6のアルキル基を示し、R²は炭素数7~12のアルキル基を示す。)で表される少なくとも1種の錫化合物とからなる組合せであり、特に好ましい組合せは、(4)アルキル基およびフルオロアルキル基の炭素数が1~6であるアルキルトリクロロシラン類、フルオロアルキルトリクロロシラン類、ジアルキルジクロロシラン類およびジ(フルオロアルキル)ジクロロシラン類の群から選ばれる少なくとも1種を加水分解および/または初期縮合して得られる成分と、一般式(R^1)₂Sn(OCOR²)₂ (但し、R¹は炭素数4~6のアルキル基を示し、R²は炭素数10~12のアルキル基を示す。)で表される少なくとも1種の錫化合物とからなる組合せである。

【0015】シリコーン樹脂系材料において、成分(A)と成分(B)との使用割合(重量比)は、固形分換算で、通常、(A):(B)=200~5:1、好ましくは100~5:1、特に好ましくは20~5:1である。

【0016】成分(A)および成分(B)は、そのまま使用することもできるが、それぞれを予め適当な溶剤に溶解しておき、使用時に各成分溶液を相互に接触させることが好ましい。このような溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-ブロバノール、iso-ブロ

パノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロビラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブロビル、酢酸iso-ブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコリジアセテート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルn-ブロビルケトン、メチルiso-ブロビルケトン、メチルiso-ブチルケトン、2-ヘブタノン、3-ヘブタノン、4-ヘブタノン、ジiso-ブロビルケトン、ジiso-ブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルビロリドン、N-エチルビロリドン等のアミド類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、トリクロロメチルベンゼン等の（ハロゲン化）芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、2-メチルベンタン、3-メチルベンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、n-ヘブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2-エチルベンタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、ベンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の（ハロゲン化）脂肪族炭化水素類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記溶剤のうち、アルコール類、特に炭素数2~4のアルコール類が硬化反応の制御が容易となる点で好ましい。また、成分(A)を調製する際に溶剤を使用した場合は、得られた成分(A)溶液をそのまま使用することもできる。

【0017】さらに、本発明における多成分型硬化性材料としては、(C)フッ素含有オレフィン化合物と官能基含有アルキルビニルエーテルとの共重合体からなる硬

化性樹脂成分（以下、「成分(C)」という。）と、(D)成分(C)中の前記官能基と反応しうる硬化剤成分（以下、「成分(D)」という。）とを含有するフッ素樹脂系材料も好適に使用することができる。成分(C)において、フッ素含有オレフィン化合物の具体例としては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロモノクロロエチレン等を挙げることができる。これらのフッ素含有オレフィン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、官能基含有アルキルビニルエーテルの該官能基としては、例えば水酸基、アミノ基、エポキシ基等を挙げることができる。このような官能基含有アルキルビニルエーテルの具体例としては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロビルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロビルビニルエーテル、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジメチルアミノプロビルビニルエーテル、3-ジメチルアミノプロビルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル等を挙げることができる。これらの官能基含有アルキルビニルエーテルは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。官能基含有アルキルビニルエーテルは、場合により、官能基を含有しないアルキルビニルエーテル（以下、「他のアルキルビニルエーテル」という。）と併用することもできる。このような他のアルキルビニルエーテルとしては、例えばアルキル基の炭素数が2~8であるアルキルビニルエーテルを挙げることができ、その具体例としては、エチルビニルエーテル、n-ブロビルビニルエーテル、iso-ブロビルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、n-ヘキシリビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル等を挙げができる。これらの他のアルキルビニルエーテルは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。次に、成分(D)は、官能基含有アルキルビニルエーテル中の該官能基と反応して、フッ素樹脂系材料を硬化させる成分であり、その例としては、ポリイソシアネート化合物、アルキル化尿素（誘導体）、アルキル化メラミン（誘導体）、多価カルボン酸（無水物）、チタンアルコキシド等を挙げができる。これらの成分(D)の具体例としては、前記ポリイソシアネート化合物としてフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等；前記アルキル化尿素（誘導体）としてメチル化尿素、ブチル化尿素、メチロール化尿素、エポキシ化尿素等；前記アルキル化メラミン（誘導体）としてメチル化メラミン、ブチル化メラミン、メチロール化メラミン、エポキシ化メラミン等；前記多価カルボン酸（無水物）としてフタル酸（無水物）、ベンゼンテ

トロカルボン酸(無水物)、マレイン酸(無水物)、無水マレイン酸とシクロペニタジエンとの付加物または該付加物を酸化して得られるテトロカルボン酸無水物等；前記チタンアルコキシドとしてテトラエトキシチタン、テトラ*n*-ブロボキシチタン、テトラiso-ブロボキシチタン、テトラ*n*-ブトキシチタン、テトラiso-ブトキシチタン等を挙げることができる。

【0018】フッ素樹脂系材料において、成分(C)と成分(D)との使用割合(重量比)は、固体分換算で、通常、(C):(D)=200~5:1、好ましくは100~5:1、特に好ましくは20~5:1である。成分(C)および成分(D)も、それぞれを予め適当な溶剤に溶解しておき、使用時に各成分溶液を相互に接触させることが好ましい。このような溶剤としては、例えば成分(A)および成分(B)に対して使用される前記溶剤と同様のものを挙げることができる。

【0019】基材粒子の被覆工程

本発明において、基材粒子を多成分型硬化性材料の硬化膜で被覆する被覆工程としては、例えば

① 基材粒子を気流中で流動させつつ、液状の多成分型硬化性材料を噴霧して、硬化させる流動噴霧法；

② 基材粒子を液状の多成分型硬化性材料中に分散し、このスラリー状混合物を噴霧して、硬化させるスラリー噴霧法；

③ 基材粒子を多成分型硬化性材料の溶剤溶液中に分散し、このスラリー状混合物を攪拌して、硬化させるスラリー攪拌法；

④ 基材粒子と液状、ペースト状、粉末状等の多成分型硬化性材料とを、実質上乾式で混練して、硬化させる乾式混練法；

⑤ 基材粒子を液状の多成分型硬化性材料中に浸漬し、ろ過、遠心分離等により基材粒子を分離したのち、硬化させる浸漬分離法

等を採用することができる。但し、ここで言う「液状」とは、溶剤を使用する場合と使用しない場合との両者を含む。これらの工程においては多様な被覆操作が可能であって、基材粒子の被覆方法としての自由度が大きい。これは、硬化性材料として多成分型を使用することに基づくものである。以下、各被覆工程における主な操作手順を、硬化性樹脂成分と硬化剤成分とを用いる前記

(イ)の材料の場合を例にとり、さらに具体的に説明する。即ち、①の方法では、(i)基材粒子を流動させつつ、硬化性樹脂成分および硬化剤の液状混合物を噴霧することが好ましいが、場合により液状の硬化性樹脂成分と液状の硬化剤とを別々に噴霧してもよく、また(ii)基材粒子と液状の硬化性樹脂成分との混合物を流動させつつ、液状の硬化剤成分を噴霧してもよい。②の方法では、(iii)基材粒子を硬化性樹脂成分および硬化剤の液状混合物中に分散したスラリー状混合物を噴霧することが好ましいが、場合により、(iv)基材粒子を液状の硬化

性樹脂成分中に分散したスラリー状混合物と液状の硬化剤成分とを別々に噴霧してもよい。③の方法では、(v)基材粒子を硬化性樹脂成分および硬化剤成分の溶剤溶液中に分散したスラリー状混合物を攪拌することが好ましいが、場合により、(vi)基材粒子を硬化性樹脂成分の溶剤溶液中に分散したスラリー状混合物を攪拌しつつ、硬化剤成分を添加しても、あるいは(vii)基材粒子を溶剤中に分散したスラリー状混合物を攪拌しつつ、硬化性樹脂成分と硬化剤成分とを予め混合してもしくは別々に添加してもよい。④の方法では、(viii)基材粒子、硬化性樹脂成分および硬化剤成分を同時に供給して混練することが好ましいが、場合により、(ix)基材粒子と硬化性樹脂成分とを混練しつつ、硬化剤成分を供給しても、あるいは(x)基材粒子のみを混合・混練しつつ、硬化性樹脂成分と硬化剤成分とを予め混合してもしくは別々に供給してもよい。⑤の方法では、(xi)基材粒子を硬化性樹脂成分および硬化剤の液状混合物中に浸漬し、基材粒子を分離したのち、噴霧乾燥、熱風乾燥、真空乾燥等を経て硬化させることができが、場合により、(xii)基材粒子を液状の硬化性樹脂成分中に浸漬し、基材粒子を分離したのち、該基材粒子を気流中で流動させつつ、液状の硬化剤成分を噴霧してもよく(前記①との中間法)、あるいは(xiii)基材粒子を液状の硬化性樹脂成分中に浸漬し、基材粒子を分離したのち、該基材粒子と硬化剤成分とを実質上乾式で混練してもよい(前記④との中間法)。本発明においては、基材粒子の被覆時に、該粒子の凝集を可及的に抑制し、かつ該粒子が元の形状、大きさを実質的に維持できるように、溶剤の種類、処理条件等を適切に選定する。また、多成分型硬化性材料を構成する全成分を予め混合しておく場合は、基材粒子の被覆前に硬化反応が実質的に進行しないように留意するのを言うまでもない。

【0020】本発明においては、前記①～⑤等の被覆工程のうち、基材粒子表面を均一に被覆することができ、基材粒子の凝集も少ない等の理由から、特に③の方法(スラリー攪拌法)が好ましい。スラリー攪拌法における基材粒子の使用量は、容積換算で、溶剤100ミリリットルに対して、通常、1～40ミリリットル、好ましくは5～30ミリリットルである。スラリー攪拌法における溶剤としては、例えば成分(A)および成分(B)に対して使用される前記溶剤を使用することができるが、場合により、多成分型硬化性材料に対する貧溶剤をさらに添加することもできる。このような溶剤と貧溶剤との組合せの典型例としては、成分(A)と成分(B)とを含有するシリコーン樹脂系材料の場合、iso-ブロバノールとメタノールとの混合溶剤等を、また成分(C)と成分(D)とを含有するフッ素樹脂系材料の場合、iso-ブロバノールとシンナーとの混合溶剤等を挙げることができる。スラリー攪拌法においては、処理対象物を溶剤中に分散させるため、基材粒子と多成分型

硬化性材料との使用割合（重量比）を、通常、100:1~100:1000の広い範囲内で調節することが可能であるが、好ましい使用割合（重量比）は、100:1~100:400である。スラリー攪拌法において、攪拌翼の形状としては、例えばプロペラ、平羽根、湾曲羽根、ブルマージン型羽根等を採用することができ、また攪拌槽内に邪魔板を設けておくこともできる。攪拌速度、投入動力等の攪拌条件は、基材粒子の性状や濃度、攪拌翼の形状や配置、処理容量等を考慮して設定される。

【0021】本発明において、硬化温度は、通常、常温~90°Cであり、特に成分(A)と成分(B)とを含有するシリコーン樹脂系材料の場合、好ましくは常温~80°C、成分(C)と成分(D)とを含有するフッ素樹脂系材料の場合、好ましくは常温~85°Cである。また、硬化時間は、通常、30分~12時間、好ましくは、2~8時間である。

【0022】被覆粒子の用途

本発明により製造される被覆粒子は、基材粒子の特性に応じて、EL用蛍光体のほか、診断薬用担体、付着細胞の培養用担体、導電材料、磁性材料、液晶ディスプレー用スペーサー材、遮光材料、触媒用担体、カラム充填材、現像液用キャリヤーや、ポリマー、塗料等の配合成分等として、幅広く使用することができる。次に、本発明により製造される被覆粒子の主要な用途の1つであるEL発光素子の作製法を具体的に説明する。即ち、銅イオン等をドープした硫化亜鉛、チタン酸亜鉛等の蛍光体粒子を、シアノエチルセルロース等のバインダー中に分散し、ペースト化したものを、銅、アルミニウム等の平面電極面上にスクリーン印刷等により印刷して、反射絶縁層を形成する。この反射絶縁層の上に、本発明により製造した被覆蛍光体粒子をシアノエチルセルロース等のバインダー中に分散したペーストをスクリーン印刷等により印刷して、発光層を形成し、さらにその上に透明電極を形成する。この透明電極としては、例えば酸化インジウム(III)、酸化錫(IV)、酸化アンチモン(III)等の透明電極薄膜や、これらの薄膜をポリエチレン等の透明フィルム下面に積層したものを使用する。その後、各電極に端子を取り付けることにより、EL素子が得られる。このEL素子は、さらに補水性透明フィルム、防湿性透明フィルム等で包囲してもよい。

【0023】

【作用】本発明により形成される硬化被膜は、硬く、緻密で、耐湿性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性、耐久性等が総合的に優れるのみならず、基材粒子に対して強固に接着しており、例えば液中に分散して超音波を当てても、もはや硬化被膜が基材粒子から剥離することなく、また加工時および使用時にも硬化被膜が基材粒子から剥離したり損傷を受けたりするおそれもない。しかも、多成分型硬化性材料を使用する本発

明においては、多様な被覆操作が可能となり、基材粒子の被覆方法としての自由度が大きく、工業的に有利に実施することができる。

【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1

チタン酸バリウム粒子（平均粒径30μm）50gを、iso-ブロパノール200ミリリットルとメタノール50ミリリットルとの混合溶剤中に分散し、これに、多成分型硬化性材料としてメチルトリクロロシラン初期縮合物の20重量%iso-ブタノール溶液4.5gとジニア-ブチル錫ジラウレートの20重量%iso-ブタノール溶液5gとかなる材料を添加して、室温で1時間攪拌したのち、75°Cに昇温してさらに6時間反応させた。反応後、毎分5,000回転で30分間遠心分離を行ったところ、透明な上澄み液が得られた。この上澄み液を蒸発処理しても蒸発残渣は認められず、前記多成分型硬化性材料の全量がチタン酸バリウム粒子の被覆に使用されていた。また、分離した処理済粒子をiso-ブロパノールで洗浄後、乾燥して、シリコーン樹脂硬化被膜で被覆された粒子を得た。その硬化被膜は、硬く、緻密で、チタン酸バリウム粒子の表面に強固に接着していた。この被覆粒子は、高度の疎水性を備え、N,N-ジメチルホルムアミド中に容易に分散し、しかも分散液は安定であり、EL用蛍光体粒子として極めて好適に使用することができた。

【0025】実施例2

塩化第一銅をドープした硫化亜鉛粒子（平均粒径30μm）150gを、iso-ブロパノール300ミリリットルとキシレン200ミリリットルとの混合溶剤中に分散し、これに、多成分型硬化性材料としてテトラフルオロエチレン/n-オクチルビニルエーテル/グリシルビニルエーテルのモル比が60/30/10の共重合体の30重量%キシレン溶液4.9.8gとブチル化メラミンの10重量%キシレン溶液10.2gとかなる材料を添加して、室温で1時間攪拌したのち、80°Cに昇温してさらに8時間反応させた。得られた粒子は容易に沈降し、上澄み液を蒸発処理しても蒸発残渣は認められず、前記多成分型硬化性材料の全量が硫化亜鉛粒子の被覆に使用されていた。また、分離した処理済粒子をiso-ブロパノールで洗浄後、乾燥して、フッ素樹脂硬化被膜で被覆された粒子を得た。その被膜は、硬く、緻密で、硫化亜鉛粒子の表面に強固に接着していた。この被覆粒子は、高度の疎水性を備え、N,N-ジメチルホルムアミド中に容易に分散し、しかも分散液は安定であり、EL用蛍光体粒子として極めて好適に使用することができた。

【0026】実施例3

塩化第一銅をドープした硫化亜鉛粒子（平均粒径30μm）150gを、iso-ブロパノール300ミリリットルとキシレン200ミリリットルとの混合溶剤中に分散し、これに、多成分型硬化性材料としてテトラフルオロエチレン/n-オクチルビニルエーテル/グリシルビニルエーテルのモル比が60/30/10の共重合体の30重量%キシレン溶液4.9.8gとブチル化メラミンの10重量%キシレン溶液10.2gとかなる材料を添加して、室温で1時間攪拌したのち、80°Cに昇温してさらに8時間反応させた。得られた粒子は容易に沈降し、上澄み液を蒸発処理しても蒸発残渣は認められず、前記多成分型硬化性材料の全量が硫化亜鉛粒子の被覆に使用されていた。また、分離した処理済粒子をiso-ブロパノールで洗浄後、乾燥して、フッ素樹脂硬化被膜で被覆された粒子を得た。その被膜は、硬く、緻密で、硫化亜鉛粒子の表面に強固に接着していた。この被覆粒子は、高度の疎水性を備え、N,N-ジメチルホルムアミド中に容易に分散し、しかも分散液は安定であり、EL用蛍光体粒子として極めて好適に使用することができた。

【0027】実施例4

実施例1および実施例2で得た被覆粒子を用いて、E L発光素子を作製したところ、100V、400Hzの電界条件での初期輝度は、それぞれ78.5Cd/m²および76.0Cd/m²であり、非処理粒子の70.0Cd/m²に対して、それぞれ11%および8%向上していた。また、実施例1および実施例2で得た被覆粒子を、60°C、相対湿度90%の条件下1.0時間保持したものの輝度の保持率は、それぞれ初期輝度の85%および89%で、非処理粒子の60%に対して著しく向上してお *

*り、被覆粒子は優れた耐湿性を有していた。

【0027】

【発明の効果】本発明によると、基材粒子の表面に、耐湿性、耐水性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸素性、耐熱性等が総合的に優れ、かつ基材粒子との接着性にも優れた硬化被膜を形成することができる。しかも、本発明の被覆方法は、被覆操作上の自由度が大きく、工業的に有利に実施することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内